

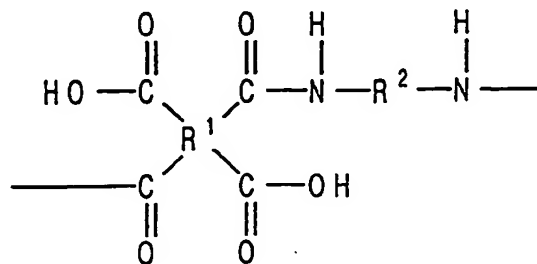


WO 98/02776

<p>(51) 国際特許分類 G02F 1/1337</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/28783</p> <p>(43) 国際公開日 1999年6月10日(10.06.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05409</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月1日(01.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/331471 1997年12月2日(02.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 澤畑 清(SAWAHATA, Kiyoshi)(JP/JP) 縄田秀行(AWATA, Hideyuki)(JP/JP) 仁平貴康(NIHIRA, Takayasu)(JP/JP) 大塚義和(OHTSUKA, Yoshikazu)(JP/JP) 中島康之(NAKAJIMA, Yasuyuki)(JP/JP) 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT</p> <p>(54)発明の名称 液晶配向処理剤</p> <p>(57) Abstract A liquid crystal aligning agent characterized by comprising either a polyamic acid compound having repeating units represented by general formula (I): (wherein R<sup>1</sup> is a tetravalent organic group which is contained in a tetracarboxylic acid and has an alicyclic structure formed from two to five rings through ring fusion and in which all the carbonyl groups are directly bonded to the alicyclic structure but any two thereof are not bonded to adjacent carbon atoms in the alicyclic structure; and R<sup>2</sup> is a divalent organic group contained in a diamine) and having a reduced viscosity of 0.05 to 5.0 dl/g (in 30 °C N-methylpyrrolidone; concentration: 0.5 g/dl) or a polyimide resin obtained by imidizing the polyamic acid compound; and a liquid crystal alignment film and a liquid crystal element both made by using the aligning agent.</p> <div style="text-align: center;"> <p>(I)</p> </div>		

(57)要約

本発明は、一般式 [ I ]



[ I ]

(式中、R<sup>1</sup>は2～5の環が縮環した脂環構造を有しており、かつすべてのカルボニル基が脂環構造に直結し、そのカルボニル基が脂環構造の隣り合う炭素に結合していないテトラカルボン酸を構成する4価の有機基であり、R<sup>2</sup>はジアミンを構成する2価の有機基である。)

で表される繰り返し単位を含有する還元粘度が0.05～5.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) のポリアミド酸化合物、またはそのポリアミド酸化合物をイミド化することによって得られるポリイミド樹脂を含有することを特徴とする液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶配向膜並びに液晶素子に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
BY ベラルーシ  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CU キューバ  
CY キプロス  
CZ チェコ  
DE ドイツ  
DK デンマーク  
EE エストニア

ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB 英国  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GW ギニア・ビサウ  
GR ギリシャ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IS アイスランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国  
KZ カザフスタン  
LC セントルシア

LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LR リベリア  
LS レソト  
LT リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア  
共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
NZ ニュージーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア  
RU ロシア  
SD スーダン  
SE スウェーデン

SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シェラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャード  
TG トーゴ  
TJ タジキスタン  
TM トルクメニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
US 米国  
UZ ウズベキスタン  
VN ヴェトナム  
YU ユーゴスラビア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明細書

### 液晶配向処理剤

#### 技術分野

本発明は液晶ディスプレイに代表される液晶素子に用いられる液晶配向処理剤およびそれを用いた液晶配向膜並びに液晶素子に関するものである。さらに詳しくは、基板への印刷性に優れ、ラビング時に基板からの剥離がなく、またラビングによる配向膜への傷がつきにくく、かつ液晶セル駆動時に優れた電圧保持特性の得られる液晶配向処理剤、およびそれを用いた液晶配向膜並びに液晶素子に関するものである。

#### 技術背景

液晶表示素子は、液晶の電気光学的変化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量で、消費電力が小さい等の特性が注目され、近年、各種ディスプレイ用の表示装置として目覚ましい発展を遂げている。なかでも正の誘電異方性を有するネマティック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、かつ、液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組み合わせた、ツイステッドネマティック型（TN型）の電界効果型液晶表示素子は、その代表的なものであり、さらに、TN型の液晶素子の中でも、TFT（Thin Film Transistor）を使用したアクティブマトリックス駆動方式は、その優れた表示特性から活発な開発が成されている。

このようなTN型の液晶表示素子においては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一に平行配向させること、更に、液晶分子を基板に対して一定の傾斜配向角をもって配向させることが重要である。このように液晶分子を配向させる方法としては、一般的にラビング処理が用いられている。ラビング処理は、基板表面に有機被膜をもうけ、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法は、比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。有機膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイ

ミドが最も一般的に使用されている。

ポリイミドを用いた液晶配向処理剤は、溶剤可溶型ポリイミドを溶剤に溶解させたワニスを基板上に塗布し、これを焼成することによってポリイミド膜を形成し、ついでこれにラビング処理を行うことで液晶配向膜として使用するか、あるいはポリイミド前駆体のポリアミド酸溶液を基板上に塗布し、これを一般的には、150℃以上の温度で焼成、イミド化させた後、ラビング処理を行うことで液晶配向膜として使用するのが一般的である。

これらの配向膜に必要な基本的特性としては、液晶分子の傾斜配向角、電圧保持率、直流電圧による電荷蓄積特性などが挙げられ、特にTFT表示方式では電圧保持特性は素子の構成上重要な特性である。これらの配向膜特性は、使用される液晶種に大きく依存するが、使用するポリイミドの構造によっても影響されることが知られており、ポリイミドの構造を種々選択することにより、膜特性の改善が試みられてきた。

一般に溶剤可溶性ポリイミドにより形成された液晶配向膜では、低温焼成可能で電圧保持特性に優れていることが知られているが、傾斜配向角が十分でなかったり、あるいはその安定性が十分でなかったり、あるいは電荷蓄積特性が十分に低いものでは無いなどの問題点を有していた。さらに、基板への印刷性、密着性などの点で劣っているといった問題点も有していた。

一方、ポリイミド前駆体のポリアミド酸を用いた液晶配向膜では、高く、より安定した傾斜配向角や直流電圧による電荷蓄積特性を小さくできるなどの利点、あるいは基板への印刷性、密着性が優れるなどの利点を有するが、電圧保持特性が劣ったり、またさらにはイミド化率が十分でない場合には、膜表面の耐溶剤性が劣るなどの欠点を有していた。

液晶表示素子を生産する観点からは、配向膜の基板への密着性、印刷性、耐ラビング性などの特性が重要である。特にラビング処理は、工業的に採用されている液晶配向処理方法ではあるが、ラビング時の摩擦によって液晶配向膜が基板から剥離したり、或いは液晶配向膜に傷がついたりして、表示特性に影響を与える問題点があった。

さらに、表示素子の耐環境性、信頼性の観点から、高温での配向膜特性、特に

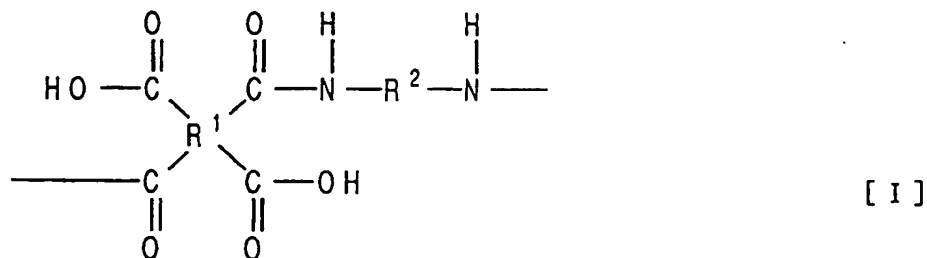
電圧保持特性に優れた配向処理剤が必要とされている。すなわち、TFT駆動方式の表示素子ではフッ素系液晶が多用されており、この液晶を用いた場合、一般的に電圧保持特性は高くなることが知られている。しかしながら、初期における電圧保持率が高い場合であっても、長期にわたる液晶表示素子の使用に際して表示ムラなどの表示不良を引き起こす場合があり、信頼性が十分高いものでは無かった。またさらには、低電圧駆動用液晶を用いた場合には、電圧保持特性が低下することがあり、十分に高い信頼性を得ることが難しいという問題点があった。

上記のように溶剤可溶性ポリイミド、ポリアミド酸の両者ともに液晶配向膜としては互いに反する長所、短所を有しており、液晶配向膜として必要なすべての特性を満たすことは必ずしも容易ではないが、特に基板への印刷性、密着性、耐ラビング性に優れ、かつ信頼性の高い液晶配向処理剤が切望されていた。

本発明は、これらの問題点を解決すべく成されたものである。すなわち、本発明の目的は、基板への印刷性、密着性に優れ、かつラビング時に基板からの剥離がなく、またラビングによる配向膜への傷がつきにくく、液晶セル駆動時に液晶の種類によらず優れた電圧保持特性が得られる液晶配向処理剤を提供することにある。

## 発明の開示

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意努力した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式〔Ⅰ〕

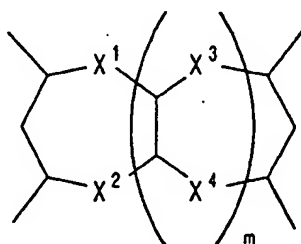


(式中、R<sup>1</sup>は2～5の環が縮環した脂環構造を有しており、かつすべてのカルボニル基が脂環構造に直結し、そのカルボニル基が脂環構造の隣り合う炭素に結合していないテトラカルボン酸を構成する4価の有機基であり、R<sup>2</sup>はジアミンを構成する2価の有機基である。)

で表される繰り返し単位を含有する還元粘度が0.05～5.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) のポリアミド酸化合物、またはそのポリアミド酸化合物をイミド化することによって得られるポリイミド化合物を含有することを特徴とする液晶配向処理剤、およびそれを用いた液晶配向膜並びに液晶表示素子に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の一般式 [I] のR'は、好ましくは、一般式 [II]



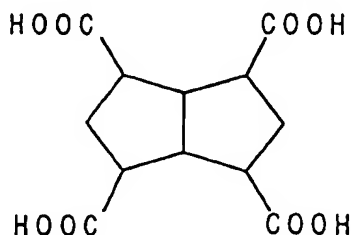
[II]

(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>はそれぞれ独立に単結合またはメチレン基であり、mは1から3の整数を示す。)

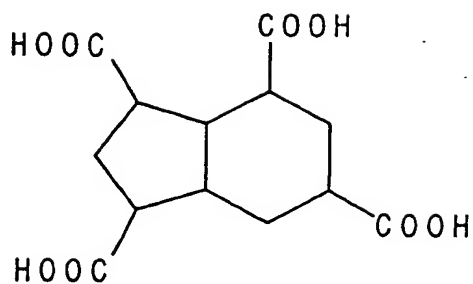
で表されるテトラカルボン酸を構成する4価の有機基である。より好ましくは、一般式 [II] においてmは1から2で、特に好ましくはmは1である。

本発明の一般式 [II] で示されるテトラカルボン酸を構成する4価の有機基を有するmが1のテトラカルボン酸の具体例としては、

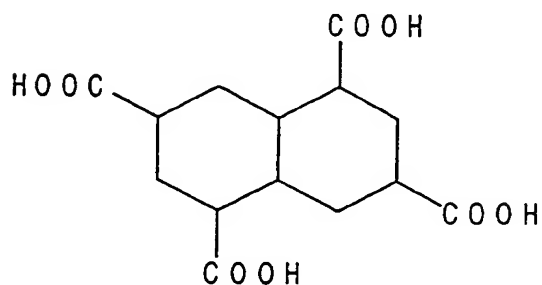
ビスクロ [3, 3, 0] -オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸、



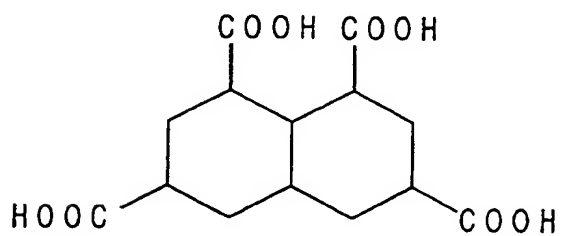
ビスクロ [4, 3, 0] ノナン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸、



ビスクロ [4, 4, 0] デカン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸

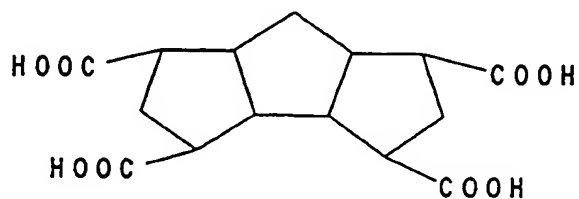


ビスクロ [4, 4, 0] デカン-2, 4, 8, 10-テトラカルボン酸



などのテトラカルボン酸、およびこれらの酸二無水物などが挙げられ、 $m$ が2の場合のテトラカルボン酸の具体例としては、

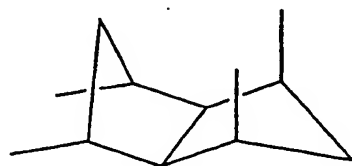
トリシクロ [6. 3. 0. 0<2, 6>] ウンデカン-3, 5, 9, 11-テトラカルボン酸



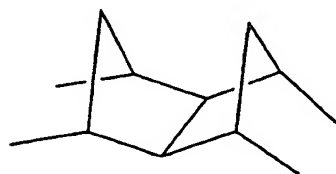
などのテトラカルボン酸、およびこれらの酸二無水物などが挙げられる。これらの中で、液晶配向の安定性の観点からビスクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4,

6, 8-テトラカルボン酸がより好ましい。

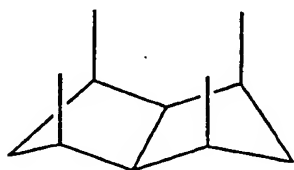
また、これらのテトラカルボン酸は構造異性体を有しているが、その異性体の1種類を用いてもよく、また異性体の混合物を用いても良い。特に、ビシクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸には式 [IV]、[V]、[VI]



[IV]



[V]



[VI]

に示す異性体が存在し、本発明の効果をj得る上では下記異性体の中の1種類を用いるか、もしくはその混合物を用いることができるが、重合反応性の観点から異性体 [IV] の含有率が90%以上が好ましく、より好ましくは95%以上である。

ビシクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸およびその酸二無水物はたとえば次の方法により合成することができる。すなわち、2, 5-ノボルナジエンとジシクロペンタジエンをオートクレーブ中190℃で20時間反応させ、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<3, 6>. 0<2, 7>] ドデカー4, 9-ジエンを合成する。これをメタノール中-30℃以下でオゾン酸化を行った後、蟻酸と酢酸の混合溶媒中、過酸化水素を用いた酸化分解を行うことによりビシクロ [3. 3. 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸 (以下BOTCと略す。) を得、このテトラカルボン酸を無水酢酸で加熱処理す



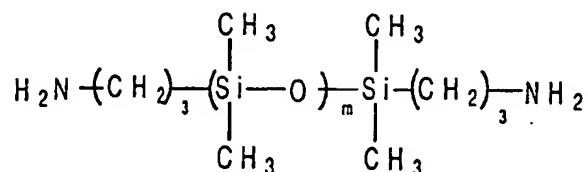
ることによってビシクロ [3. 3. 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物とすることができる。また、BOTCは、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<3, 6>. 0<2, 7>] ドデカ-4, 9-ジエンを過マンガ酸カリウムによる酸化によって得ることができる。

本発明は、2～5個の環が縮環した脂環構造を有しており、かつすべてのカルボニル基が脂環構造に直結し、そのカルボニル基が脂環構造の隣り合う炭素に結合していないテトラカルボン酸成分を用いた繰り返し単位を有するポリアミド酸またはポリイミドを含有することが必須であるが、このテトラカルボン酸成分は、全テトラカルボン酸成分のうち、少なくとも10モル%以上含むことが好ましく、本発明の目的を損なわない限りにおいては、その他のテトラカルボン酸成分を共重合していてもよい。

その具体例としては、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘプタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸など

の脂肪族テトラカルボン酸などが挙げられる。これらを2種類以上混合して用いることもできる。

一般式〔1〕において、 $R^2$ の構造を有するジアミンとしては、特に限定されるものではないが、その具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミンおよび1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサンなどの脂肪族ジアミン、

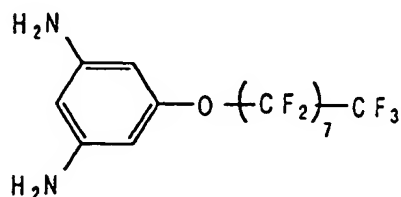
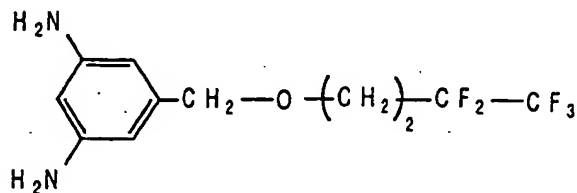


(式中、 $m$ は1～10の整数を示す。)

などのシリコンジアミンなどが挙げられる。また、4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデカノキシ-2, 4'-ジアミノベンゼン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタンなどの長鎖アルキル基を有するジアミ

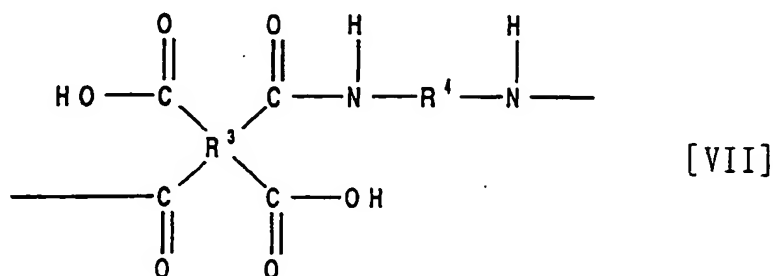
ンを使用することもできる。これらのジアミン2種以上を混合して用いることもできる。

さらに、これらのジアミン成分は特に限定されるものではないが、液晶の傾斜配向角を得る上で、炭素数が6～20の長鎖アルキル基または含フッ素アルキル基を有するジアミンをR<sup>2</sup>の1モル%以上、好ましくR<sup>2</sup>の5モル%～100モル%を有することが好ましい。このような構造のジアミンとしては、4,4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタンなどの長鎖アルキル基を有するジアミンの他に、4-(4-トランス-n-プロピルシクロヘキシルフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(4-トランス-n-ブチルシクロヘキシルフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(4-トランス-n-ヘプチルシクロヘキシルフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-(4-トランス-n-ペンチルシクロヘキシルフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン、4-トランス-n-プロピルビスシクロヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエート、4-トランス-n-ブチルビスシクロヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエート、4-トランス-n-ペンチルビスシクロヘキシル-3,5-ジアミノベンゾエートなどのジアミン、および下記の化合物が挙げられる。



本発明の配向処理剤は、2～5個の環が縮環した脂環構造を有しており、かつ

すべてのカルボニル基が脂環構造に直結し、そのカルボニル基が脂環構造の隣り合うメチレン基に結合していないテトラカルボン酸成分を用いた繰り返し単位を有するポリアミック酸またはポリイミドを含有することが必須であり、一般式 [VII]



(式中、 $R^3$ はテトラカルボン酸を構成する4価の有機基であり、 $R^4$ はジアミンを構成する2価の有機基である。)

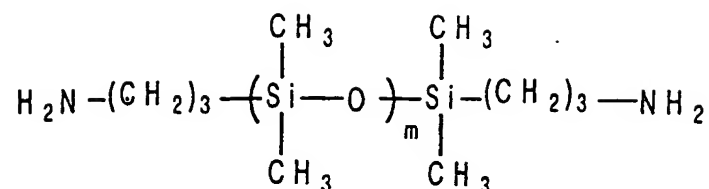
で示される還元粘度が0.05～5.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) のポリアミド酸と混合して用いることもできる。

このときの混合比としては、全ポリマー重量に対して本発明の繰り返し単位を有するポリアミド酸またはポリイミドが10重量%以上で、好ましくは10～80重量%であることが液晶の均一な配向を得る上で好ましい。

一般式 [VII] の $R^3$ を構成するテトラカルボン酸の具体例としては、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2,3,4,5-ピリジ

ンテトラカルボン酸、2, 6-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘプタンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビスクロ [3, 3, 0] -オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸などの脂環式テトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸などが挙げられ、これらを2種類以上混合して用いることもできるが、高い電圧保持特性を得る上で脂環式のテトラカルボン酸が好ましく、さらには1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸もしくはビスクロ [3, 3, 0] -オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸がより好ましい。

また、一般式 [VII] におけるR'の具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス (3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル) メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) メタン等の脂環式ジアミンおよび1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサンなどの脂肪族ジアミン、



(式中、mは1～10の整数を示す。)

などのシリコンジアミンなどが挙げられる。また、4, 4'-ジアミノ-3-オードデシルジフェニルエーテル、1-オードデカノキシ-2, 4'-ジアミノベンゼン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタンなどの長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することもでき、これらのジアミン2種以上を混合して用いることもできる。

本発明の配向処理剤は、酸二無水物とジアミンを溶媒中で反応させたポリアミド酸として用いることができるが、ポリアミド酸を溶媒中でイミドに転化させ、溶剤可溶性ポリイミドとして用いることが、高温での高い電圧保持特性を得る上でより好ましい。このときのイミド化率a%としては $0 < a \leq 100\%$ であるが、より高い電圧保持特性を得る上で $20 \leq a \leq 100\%$ 、より好ましくは $50 \leq a \leq 100\%$ とすることが好適である。

本発明の配向処理剤をポリイミド前駆体のポリアミド酸の溶液として用いる場合、及び一般式[VII]で表されるポリアミド酸の溶液を用いる場合のポリアミド酸の製造方法は特に限定されるものではないが、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機極性溶媒中で反応させることが一般的である。この際のテトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル数の比は0.8から1.2であることが好ましい。通常、重縮合反応同様に、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。重合度が小さすぎるとポリイミド塗膜の強度が不十分であり、また重合度が大きすぎるとポリイミド塗膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応における生成物の重合度は、ポリアミド酸溶液の還元粘度換算で、0.05～5.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) が好ましい。

溶液重合に使われる溶剤の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプトラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、およびブチラクトンなどを挙げることができる。これらは、単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解しない溶剤であっても、均一な溶液が得られる範囲内で上記溶媒に加えて使用してもよい。溶液重合の反応温度は、-20℃から150℃、好ましくは-5℃から100℃の任意の温度を選択することができる。

本発明の液晶配向処理剤を溶媒可溶性ポリイミド溶液として用いる場合、その製造方法は特に限定されるものではないが、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させたポリアミド酸を溶液中でそのままイミド化し溶媒可溶性ポリイミド溶液を得ることができる。このとき、ポリアミド酸をポリイミドに転化させるには、加熱によって脱水閉環させる方法や公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環する方法が採用される。加熱による方法では、100℃から300℃、好ましくは120℃から250℃の任意の温度を選択できる。化学的に閉環する方法では、たとえばピリジン、トリエチルアミンなどを無水酢酸など存在下で使用するができ、このときの温度は、-20℃から200℃の任意の温度を選択することができる。

このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することも出来、また、メタノール、エタノールなどの貧溶媒に沈殿分離させポリイミドを粉末として、あるいはそのポリイミド粉末を適当な溶媒に再溶解させて使用することができる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その具体例を挙げるならば、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

また、単独ではポリマーを溶解させない溶液であっても、溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えて使用することができる。その具体例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロ

パノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソamilエステルなどが挙げられる。

このようにして得られる本発明の液晶配向処理剤におけるポリアミド酸、または溶媒可溶性ポリイミドの含量は、均一な溶液であれば特に限定されないが、通常固形分として、1から15重量%、好ましくは2から8重量%である。

また、ポリイミド樹脂膜と基板の密着性をさらに向上させる目的で、得られた樹脂溶液にカップリング剤などの添加剤を加えることもできる。

本発明の液晶配向処理剤は、透明電極のついたガラスまたはプラスチックなどの透明基板上に塗布、焼成することによりポリイミド膜を作製し、その表面をラビング処理することによって液晶配向膜として使用できる。液晶配向処理剤の塗布方法は、公知の方法、例えばスピンコート法、フレキソ印刷法等が適用できる。

#### 実施例

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例で用いたビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物は、異性体[IV]の含有率が97%のものをを用いた。

#### 実施例1

ビスクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物(以下BODAと略す) 4.50 g (0.018 mol)、4-(4-トランス-n-ペンチルシクロヘキシルフェノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン 0.68 g (0.0018 mol)、p-フェニレンジアミン 1.75 g (0.0162 mol)をN-メチルピロリドン(以下NMPと略す) 39.3 g中、室温で反応させた後、さらに40℃で、43時間反応させた。得られたポリアミド酸の還元粘度は、0.97 dl/g (0.5 g/dl、30℃NMP中)であった。



このポリアミド酸溶液 4.2 g に NMP を加えて 1 重量% の溶液を調製し、これにイミド化触媒として、無水酢酸 4.18 g、ピリジン 6.48 g を加え、室温で 30 分、120℃ で 2 時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率を測定したところ、72% であった。

この粉末 0.6 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 9.4 g に溶解させ、固形分濃度 6 wt% の溶液を調製した。この溶液を透明電極付ガラス基板にフレキシ印刷したところ、均一な塗膜を得ることができた。

また、この溶液を透明電極付ガラス基板上に 3500 rpm でスピンコートし、200℃ で 1 時間焼成して膜厚 100 nm のポリイミド膜を作製した。この塗膜を布でラビングした後、配向膜の表面状態を顕微鏡を用いて観察したところ、膜の剥離や削れは全く見られなかった。

ついで、液晶セルの電気特性を測定するために、上記と同様にポリイミド膜を形成、ラビングした基板を用い、6  $\mu$ m のスペーサーを膜面に散布した後ラビング方向が直交するように組み合わせ、液晶 MLC-2003 (メルク社製) または ZLI-2293 (メルク社製) を注入して 90° ツイスト液晶セルを作製した。このセルにおける液晶の配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ、欠陥のない均一な配向が得られていることが確認された。

この液晶セルの電圧保持率を測定したところ、MLC-2003 を用いた液晶セルでは、23℃ で 99%、90℃ で 85%、ZLI-2293 を用いた液晶セルでは 23℃ で 98%、90℃ で 70% と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2003 を用いた液晶セルでは 4.1° であった。

## 実施例 2

実施例 1 と同様に調製、希釈した 1 重量% のポリアミド酸溶液に、無水酢酸 4.18 g、ピリジン 6.48 g を加え、室温で 30 分、120℃ で 4 時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率を測定した

ところ、80%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で85%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で76%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところMLC-2003を用いた液晶セルでは4.0°であった。

### 実施例3

BODA 4.50 g (0.018 mol)、4-(4-トランス-n-ペンチルシクロヘキシルフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン 0.68 g (0.018 mol)、4,4'-ジアミノジフェニルエタン 3.21 g (0.0162 mol)をNMP 47.5 g中、室温で、48時間反応させ還元粘度0.91 dl/g (0.5 g/dl、30℃NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液42 gにNMPを加えて1重量%の溶液を調製し、これにイミド化触媒として、無水酢酸4.18 g、ピリジン6.48 gを加え、室温で30分、120℃で2時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は70%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で84%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で70%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2

003を用いた液晶セルで2.7°であった。

#### 実施例4

BODA 4.50 g (0.018 mol)、4-(4-トランス-n-ペンチルシクロヘキシルフェノキシ)-1,3-ジアミノベンゼン 1.36 g (0.0036 mol)、p-フェニレンジアミン 1.56 g (0.0144 mol)をNMP 39.3 g中、室温で、48時間反応させ還元粘度0.90 dl/g (0.5 g/dl、30℃NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液 10.5 gにNMPを加えて1重量%の溶液を調製し、これにイミド化触媒として、無水酢酸 1.05 g、ピリジン 1.62 gを加え、室温で30分、105℃で2時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は50%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で83%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で75%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

#### 実施例5

実施例4と同様に調製、希釈した1重量%のポリアミド酸溶液に、無水酢酸 1.05 g、ピリジン 1.62 gを加え、室温で30分、120℃で2時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は72%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-20

03を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で88%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で82%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

#### 実施例 6

実施例4と同様に調製、希釈した1重量%のポリアミド酸溶液に、無水酢酸1.26g、トリエチルアミン0.21gを加え、室温で30分、120℃で2時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は90%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で86%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で80%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

#### 実施例 7

BODA 4.50g (0.018mol)、4-ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン1.36g (0.0036mol)、p-フェニレンジアミン1.56g (0.0144mol)をNMP 39.3g中、室温で、4.8時間反応させ還元粘度0.96dl/g (0.5g/dl、30℃NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液42gにNMPを加えて1重量%の溶液を調製し、これにイミド化触媒として、無水酢酸4.18g、ピリジン6.48gを加え、室温で30分、120℃で2時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は72%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面

状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で83%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で76%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルで5.5°であった。さらに、液晶セルに直流3Vを重畳した30Hz/±3Vの矩形波を23℃で60分印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る残留DCで電圧を光学的フリッカー消去法で測定したところ、1.1Vであった。

#### 実施例8

BODA 4.37g (0.0175mol)、無水n-オクタデシルこはく酸0.38g (0.001mol)、p-フェニレンジアミン1.56g (0.0144mol)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン0.71g (0.0036mol)ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン1.36g (0.0036mol)をNMP 39.8g中、室温で、48時間反応させ還元粘度0.90dl/g (0.5g/dl、30℃NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液42gにNMPを加えて1重量%の溶液を調製し、これにイミド化触媒として、無水酢酸4.18g、ピリジン6.48gを加え、室温で30分、120℃で2時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は72%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で85%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で81%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法で測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルで $5.3^\circ$ であった。

#### 実施例 9

BODA 4.50 g (0.018 mol)、p-フェニレンジアミン 1.56 g (0.0144 mol)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.36 g (0.0018 mol)、4-ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン 0.68 g (0.0018 mol)をNMP 46.4 g中、室温で、48時間反応させ還元粘度0.92 dl/g (0.5 g/dl、30℃NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液 42 gにNMPを加えて1重量%の溶液を調製し、これにイミド化触媒として、無水酢酸 4.18 g、ピリジン 6.48 gを加え、室温で30分、120℃で2時間反応させた。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は70%であった。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で86%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で80%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

#### 実施例 10

p-フェニレンジアミン 10.81 g (0.1 mol)をNMP 203 gに溶解し、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.22 g (0.98 mol)を添加し室温で4時間反応させ、還元粘度が0.98 dl/g (0.5 g/dl、30℃NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。この溶液を固形分濃度6 wt%に希釈しポリアミド酸溶液 (A-1)を得た。

実施例7で重合、イミド化した固形分濃度6 wt%の可溶性ポリイミド溶液 (S-1)と重量比 (S-1)/(A-1) = 1/4で混合し、十分攪拌して均

一な溶液を得た。

以下、実施例 1 と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003 を用いた液晶セルでは 23℃ で 99%、90℃ で 81%、ZLI-2293 を用いた液晶セルでは 23℃ で 98%、90℃ で 73% と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2003 を用いた液晶セルで 6.0° であった。さらに、液晶セルに直流 3 V を重畳した 30 Hz / ± 3 V の矩形波を 23℃ で 60 分印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る残留 DC で電圧を光学的フリッカー消去法で測定したところ、0.1 V であった。

#### 実施例 11

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 20.02 g (0.1 mol) を NMP 225 g に溶解し、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 19.22 g (0.98 mol) を添加し室温で 4 時間反応させ、還元粘度が 0.98 dl/g (0.5 g/dl、30℃ NMP 中) のポリアミド酸溶液を得た。この溶液を固形分濃度 6 wt% に希釈しポリアミド酸溶液 (A-2) を得た。

実施例 7 で重合、イミド化した固形分濃度 6 wt% の可溶性ポリイミド溶液 (S-1) と重量比 (S-1) / (A-2) = 1 / 4 で混合し、十分攪拌して均一な溶液を得た。

以下、実施例 1 と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003 を用いた液晶セルでは 23℃ で 99%、90℃ で 82%、ZLI-2293 を用いた液晶セルでは 23℃ で 98%、90℃ で 81% と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルで $6.1^\circ$ であった。さらに、液晶セルに直流3Vを重畳した $30\text{ Hz} / \pm 3\text{ V}$ の矩形波を $23^\circ\text{C}$ で60分印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る残留DCで電圧を光学的フリッカー消去法で測定したところ、 $0.2\text{ V}$ であった。

#### 実施例12

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン $19.83\text{ g}$  ( $0.1\text{ mol}$ )をNMP $224\text{ g}$ に溶解し、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 $19.22\text{ g}$  ( $0.98\text{ mol}$ )を添加し室温で4時間反応させ、還元粘度が $0.96\text{ dl/g}$  ( $0.5\text{ g/dl}$ 、 $30^\circ\text{C}$  NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。この溶液を固形分濃度 $6\text{ wt}\%$ に希釈しポリアミド酸溶液(A-3)を得た。

実施例7で重合、イミド化した固形分濃度 $6\text{ wt}\%$ の可溶性ポリイミド溶液(S-1)と重量比(S-1)/(A-3)=1/4で混合し、十分攪拌して均一な溶液を得た。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは $23^\circ\text{C}$ で $99\%$ 、 $90^\circ\text{C}$ で $82\%$ 、ZLI-2293を用いた液晶セルでは $23^\circ\text{C}$ で $98\%$ 、 $90^\circ\text{C}$ で $81\%$ と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルで $6.0^\circ$ であった。さらに、液晶セルに直流3Vを重畳した $30\text{ Hz} / \pm 3\text{ V}$ の矩形波を $23^\circ\text{C}$ で60分印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る残留DCで電圧を光学的フリッカー消去法で測定したところ、 $0.2\text{ V}$ であった。

#### 実施例13

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル $20.02\text{ g}$  ( $0.1\text{ mol}$ )をNMP $255\text{ g}$ に溶解し、これにBODA $25.02\text{ g}$  ( $0.1\text{ mol}$ )を添加し室



温で24時間反応させ、還元粘度が $0.97 \text{ dl/g}$  ( $0.5 \text{ g/dl}$ 、 $30^\circ\text{C}$  NMP中)のポリアミド酸溶液を得た。この溶液を固形分濃度6wt%に希釈しポリアミド酸溶液(A-4)を得た。

実施例7で重合、イミド化した固形分濃度6wt%の可溶性ポリイミド溶液(S-1)と重量比(S-1)/(A-4)=1/4で混合し、十分攪拌して均一な溶液を得た。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や割れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは $23^\circ\text{C}$ で99%、 $90^\circ\text{C}$ で84%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは $23^\circ\text{C}$ で98%、 $90^\circ\text{C}$ で82%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルで $6.0^\circ$ であった。さらに、液晶セルに直流3Vを重畳した $30 \text{ Hz}/\pm 3 \text{ V}$ の矩形波を $23^\circ\text{C}$ で60分印加し、直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る残留DC電圧を光学的フリッカー消去法で測定したところ、0Vであった。

#### 実施例14

実施例4で重合したポリアミド酸溶液をNMPで希釈して6wt%のポリアミド酸溶液(A-5)を作製した。

また、実施例8で重合、イミド化した固形分濃度6wt%の可溶性ポリイミド溶液(S-2)と重量比(S-2)/(A-5)=1/4で混合し、十分攪拌して均一な溶液を得た。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や割れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは $23^\circ\text{C}$ で99%、 $90^\circ\text{C}$ で83%、ZLI-2293

を用いた液晶セルでは23℃で98%、90℃で80%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

また、液晶セルの配向傾斜角を結晶回転法により測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルで6.0°であった。

#### 実施例15

実施例4で重合したポリアミド酸溶液をNMPで希釈して6wt%のポリアミド酸溶液(A-5)を作製した。

また、実施例10で重合、イミド化した固形分濃度6wt%の可溶性ポリイミド溶液(S-4)と重量比(S-4)/(A-5)=1/4で混合し、十分攪拌して均一な溶液を得た。

以下、実施例1と同様にポリイミド膜を作製し、印刷性状態を観察したところ均一な塗膜が得られていることが確認された。また、ラビングした後、膜の表面状態を偏光顕微鏡で確認したところ、ラビングによる膜の剥離や削れは全く見られなかった。さらに、液晶セルの電圧保持特性を評価したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは23℃で99%、90℃で83%と高い電圧保持特性を示すことが確認された。

#### 比較例1

3,4-ジカルボキシー-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物30.3g(0.1mol)、p-フェニレンジアミン9.72g(0.09mol)、1-ヘキサデカノキシシー-2,4-ジアミノベンゼン3.48g(0.01mol)をNMP245g中、室温で10時間反応させ、ポリアミド酸溶液を調製した。

このポリアミド酸溶液50gにイミド化触媒として無水酢酸10.8g、ピリジン5.0gを加え、50℃で3時間反応させ、ポリイミド溶液を調製した。この溶液を大量のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿を濾別、乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末のイミド化率は、90%であった。

この粉末0.6gをγ-ブチロラクトン9.4gに溶解し固形分濃度6%の溶液を調製した。この溶液を透明電極付ガラス基板に3000rpmでスピンコー

トし、200℃で1時間焼成して膜厚100nmのポリイミド膜を得た。

この塗膜を実施例1と同条件でラビングした後、配向膜の表面状態を顕微鏡を用いて観察したところ、膜の削れが見られた。このポリイミド膜を用いて実施例1と同様に液晶セルを作製したところ、傾斜配向角は、5.0°であった。

また、実施例1と同時に作製したツイストセルの電圧保持率を測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは、23℃で97%、105℃で42%、ZLI-2293を用いた液晶セルでは、23℃で96%、80℃で49%と特に高温での電圧保持率が低かった。

#### 比較例2

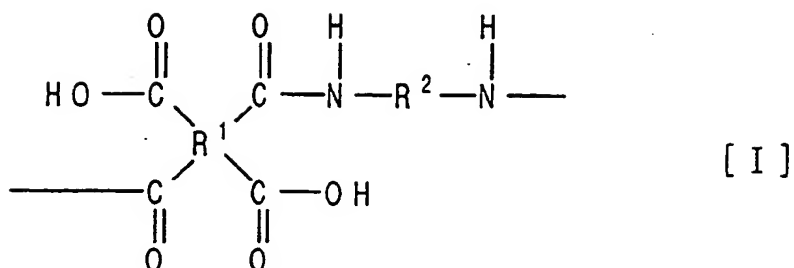
実施例10で作製したポリアミド酸溶液(A-1)を用い、実施例1と同様にツイストセルを作製し、液晶セルの電圧保持率を測定したところ、MLC-2003を用いた液晶セルでは、23℃で94%、80℃で50%であり、特に高温での電圧保持率は低かった。

#### 産業上の利用分野

本発明のポリアミド酸又は溶剤可溶性ポリイミドを含有する液晶配向処理剤は、溶剤可溶性ポリイミドとした場合であっても、基板への印刷性に優れ、かつラビング時の剥離や削れがない液晶配向膜を得ることができる。また、高温での電圧保持率が高く、液晶表示素子を作製した際に、信頼性の高い優れた特性の液晶表示素子を作製することができる。

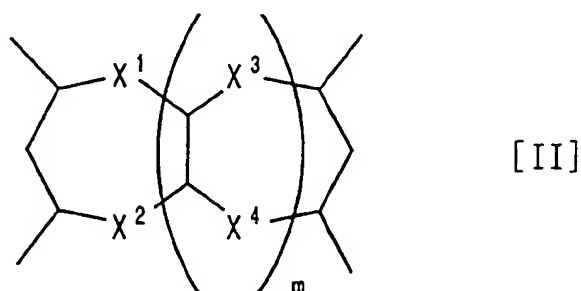
## 請求の範囲

## 1. 一般式 [I]



(式中、 $\text{R}'$ は2～5個の環が縮環した脂環構造を有しており、かつすべてのカルボニル基が脂環構造に直結し、そのカルボニル基が脂環構造の隣り合う炭素に結合していないテトラカルボン酸を構成する4価の有機基であり、 $\text{R}^2$ はジアミンを構成する2価の有機基である。)

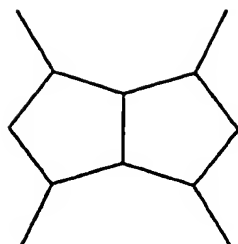
で表される繰り返し単位を含有する還元粘度が0.05～5.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) のポリアミド酸化合物、またはそのポリアミド酸化合物をイミド化することによって得られるポリイミド化合物を含有することを特徴とする液晶配向処理剤。

2. 一般式 [I] の  $\text{R}'$  が一般式 [II]

(式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$ はそれぞれ独立に単結合またはメチレン基であり、 $m$ は1から3の整数を示す。)

で表されるテトラカルボン酸を構成する4価の有機基である請求項1に記載の液晶配向処理剤。

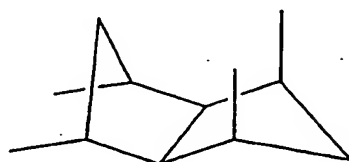
3. 一般式 [I] の  $\text{R}'$  が式 [III]



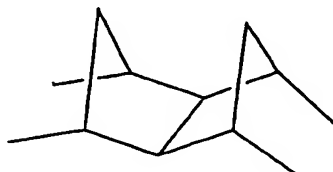
[III]

で表されるテトラカルボン酸を構成する4価の有機基である請求項1又は2に記載の液晶配向処理剤。

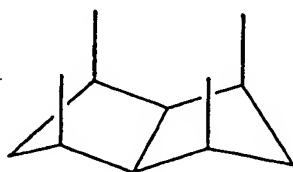
4. 式 [III] が式 [IV] ~ [VI]



[IV]



[V]



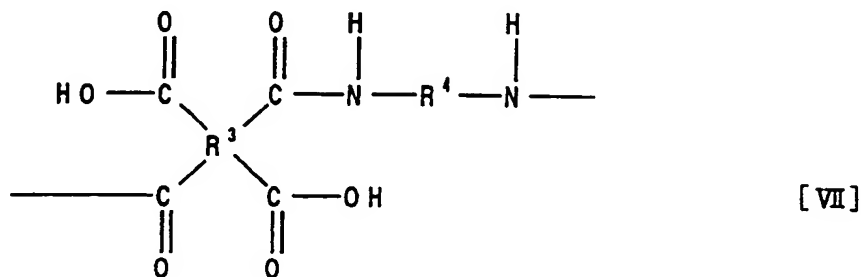
[VI]

の異性体から選ばれる単一成分、もしくはそれらの混合物である請求項1乃至3に記載の液晶配向処理剤。

5. 一般式 [I] で表されるポリアミド酸化合物をイミド化したポリイミドのイミド化率  $a\%$  が  $0 < a \leq 100\%$  である重合体から選ばれる少なくとも1種類を含有する請求項1乃至4に記載の液晶配向処理剤。

6. 一般式 [I] における  $R^2$  が炭素数6以上の長鎖アルキル基または炭素数6以上の含フッ素アルキル基を有するジアミンを構成する2価の有機基を含有する請求項1乃至5に記載の液晶配向処理剤。

7. 一般式 [I] で表されるポリアミド酸化合物またはそのポリアミド酸化合物をイミド化することによって得られるポリイミド化合物が、一般式 [VII]



(式中、 $\text{R}^3$ はテトラカルボン酸を構成する4価の有機基であり、 $\text{R}^4$ はジアミンを構成する2価の有機基である。)

で表される還元粘度が0.05～5.0 dl/g (温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dl) のポリアミド酸化合物と、全ポリマー重量に対して10重量%以上混合されている請求項1乃至6に記載の液晶配向処理剤。

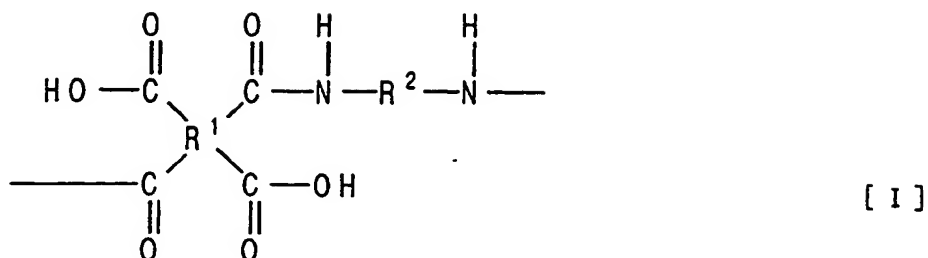
8. 一般式 [VII] のポリアミド酸化合物において、 $\text{R}^3$ が脂肪族のテトラカルボン酸二無水物を構成する4価の有機基を含有することを特徴とする請求項7に記載の液晶配向処理剤。

9. 請求項1から8に記載の液晶配向処理剤を基板上に塗布、焼成し、ついでその塗膜表面をラビング処理してなる液晶配向膜

10. 請求項1から8に記載の液晶配向処理剤を基板上に塗布、焼成し、ついでその塗膜表面をラビング処理してなる液晶配向膜を用いた液晶素子。

## 要約書

本発明は、一般式〔Ⅰ〕



(式中、R<sup>1</sup>は2～5の環が縮環した脂環構造を有しており、かつすべてのカルボニル基が脂環構造に直結し、そのカルボニル基が脂環構造の隣り合う炭素に結合していないテトラカルボン酸を構成する4価の有機基であり、R<sup>2</sup>はジアミンを構成する2価の有機基である。)

で表される繰り返し単位を含有する還元粘度が $0.05 \sim 5.0 \text{ dl/g}$ （温度 $30^\circ\text{C}$ のN-メチルピロリドン中、濃度 $0.5 \text{ g/dl}$ ）のポリアミド酸化合物、またはそのポリアミド酸化合物をイミド化することによって得られるポリイミド樹脂を含有することを特徴とする液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶配向膜並びに液晶素子に関する。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> G02F1/1337Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-209649, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 August, 1995 (11. 08. 95) (Family: none)	1-10
A	JP, 7-209655, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 August, 1995 (11. 08. 95) (Family: none)	1-10
A	JP, 8-328017, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 13 December, 1996 (13. 12. 96) (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 January, 1999 (26. 01. 99)Date of mailing of the international search report  
2 February, 1999 (02. 02. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> G02F1/1337

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年  
日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP、7-209649, A (日立化成工業株式会社) 11. 8 月. 1995 (11. 08. 95) (ファミリーなし)	1-10
A	JP、7-209655, A (日立化成工業株式会社) 11. 8 月. 1995 (11. 08. 95) (ファミリーなし)	1-10
A	JP、8-328017, A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 3. 12月. 1996 (13. 12. 96) (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 99

国際調査報告の発送日

02.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤岡 善行

2K

9225

電話番号 03-3581-1101 内線 3255